

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004120307

WPI Acc No: 1984-265848/*198443*

Optical thin film mfr. useful for optical discs etc. - by vacuum evaporating sintered compact of niobium pentoxide and zirconium oxide onto substrate

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59154401	A	19840903	JP 8329077	A	19830223	198443 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8329077 A 19830223

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 59154401	A	4
-------------	---	---

Abstract (Basic): JP 59154401 A

Process comprises vacuum-evaporating a sintered compact contg. niobium pentoxide (Nb₂O₅) and zirconium oxide (ZrO₂) and depositing evaporated film layer(s) contg. Nb₂O₅ and ZrO₂ on the substrate maintained at room temp. to 80 deg.C, the molar ratio of Nb₂O₅ to ZrO₂ being not smaller than 1.

USE/ADVANTAGE - By the use of Nb₂O₅/ZrO₂ compsn. as the evaporated material, optical thin film with higher refractive index can be formed on the substrate maintained at lower temps.. Process is therefore applicable to the mfr. of optical discs, etc., where the substrate is composed of thermoplastic material such as PMMA.

In an example, an equimolar mixt. of Nb₂O₅ and ZrO₂ was press formed at 1,000 deg.C in vacuo (0.01 Torr) to prepare a sintered compact for the vacuum evapn.. The Nb₂O₅/ZrO₂ sinter was heated by irradiating with electron beam, and deposited, by vacuum evapn., on a 5mm-thick glass plate coated with PMMA at room temp. and under the pressure of 10 power-5 Torr.

0/0

Derwent Class: A89; L01; P81

International Patent Class (Additional): C01G-033/00; C03C-017/34;
G02B-001/10

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑰ 公開特許公報 (A) 昭59—154401

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)9月3日
G 02 B 1/10 8106—2H
C 01 G 33/00 7202—4G 発明の数 2
C 03 C 17/34 8017—4G 審査請求 未請求

(全 4 頁)

④光学薄膜およびその製法

2号キヤノン株式会社内

⑫特 願 昭58—29077

⑪出願人 キヤノン株式会社

⑬出願 昭58(1983)2月23日 東京都大田区下丸子3丁目30番

東京都大田区下丸子3丁目30番

⑭発明者 沢村光治

⑮代理人 弁理士 丸島儀一

東京都大田区下丸子3丁目30番

明細書

1. 発明の名称

光学薄膜およびその製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 単数又は複数の層よりなる光学薄膜において、前記単数の層又は前記複数の層の少なくとも1つの層が五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニアム(ZrO_2)を含むことを特徴とする光学薄膜。
- (2) 前記五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニアム(ZrO_2)がモル比で五酸化ニオブ(Nb_2O_5)／酸化ジルコニアム(ZrO_2) ≥ 1 である特許請求の範囲第1項記載の光学薄膜。
- (3) 五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニアム(ZrO_2)を含む焼結物を蒸着用薬品として使用し、被蒸着体温度を室温下の温度～80°Cとした被蒸着体に五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニアム(ZrO_2)を含む蒸着膜を形成することを特徴とする光学薄膜の製法。

(4) 前記被蒸着体温度を室温下の温度とした特許請求の範囲第3項記載の光学薄膜の製法。

(5) 前記焼結パレットがモル比で五酸化ニオブ(Nb_2O_5)／酸化ジルコニアム(ZrO_2) ≥ 1 となる割合で五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニアム(ZrO_2)を含む特許請求の範囲第3項記載の光学薄膜の製法。

(6) 前記被蒸着体がガラス板と断熱層からなる基体である特許請求の範囲第3項記載の光学薄膜の製法。

(7) 前記被蒸着体がガラス板、金属板又はプラスチック板と光ディスク記録層又は光一磁気記録層を有する特許請求の範囲第3項記載の光学薄膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、光学薄膜およびその製法に関するもので、詳しくは光一磁気ディスクや光ディスクの反射防止膜に適した高屈折率を有する光学薄膜およびその製法に関するものである。

従来、光学薄膜を得る方法として、例えば米国

特許第3934961号公報に開示された酸化アルミニウム(Al_2O_3)と酸化ジルコニア(ZrO_2)を混合焼結して得たものを蒸着用薬品として用いるか、又は特開昭50-35211号公報に開示された酸化ジルコニア(ZrO_2)と酸化チタン(TiO_2)を混合焼結して得たものを蒸着用薬品として用いるか、あるいは酸化チタン単独を蒸着用薬品として用いて、被蒸着体(ガラスやプラスチック)に真空中で蒸着する方法が知られている。

しかし、前述の $Al_2O_3-ZrO_2$ 焼結物や ZrO_2-TiO_2 焼結物を用いて被蒸着体を室温(約20°C)下の温度~80°Cの温度にして蒸着成膜された光学薄膜は、十分に高い屈折率を示すことがなく、 ZrO_2 膜とほぼ同程度の屈折率である。一方、被蒸着体を300°C以上の温度に加熱し、そこに前述の如き光学薄膜を成膜することによって高屈折率なものとすることができる。しかし、光-磁気ディスクや光ディスクを製造する工程中で、記録層や基体の上に設けたメタクリル樹脂、硬質塩ビ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ユリア樹脂、ポリエチレ

ン樹脂などからなる断熱層が300°C以上の温度に加熱されることは、好ましいことではなく、特にこれらの断熱層の上に光学薄膜を形成する際、断熱層が300°C以上に加熱されると、その表面が酸化され、"くもり"発生の原因となっている。又、記録層が加熱されると、レーザに対する感応性がなくなることがある。

又、被蒸着体を室温下の温度にした蒸着法により成膜した光学薄膜のうち、酸化ジルコニア(ZrO_2)膜は屈折率が約1.9と高屈折率を示し、又、酸化タンタル(Ta_2O_5)膜と五酸化ニオブ(Nb_2O_5)膜がそれぞれ約2.0と約2.1の高屈折率を示している。しかし、これらの光学薄膜は、酸化シリコニアム、酸化タンタルや五酸化ニオブの焼結物を蒸着用薬品として用いて、真空中に電子銃を照射することによって被蒸着体の上に成膜することができるが、蒸着時に蒸着用薬品が飛散し、それが膜の上に微細な粒状物となって付着し、製造時の高い不良率の原因となっている。

本発明の目的は、前述の欠点を解消した光学薄

膜、特に高屈折率の反射防止膜に適した光学薄膜を提供することにある。

本発明の別の目的は高屈折率を有する光学薄膜を室温程度の温度に設定されている被蒸着体に蒸着法で成膜することができる光学薄膜の製法を提供することにある。

本発明の他の目的は蒸着時に生じる蒸着用薬品の飛散を防止し、被蒸着体あるいは蒸着膜に形成される微細な粒状物の発生を防止した光学薄膜の製法を提供することにある。

本発明の光学薄膜は、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)と酸化ジルコニア(ZrO_2)を有し、特に五酸化ニオブが酸化ジルコニアに対して1モル以上の比率で含有すると2.0以上の高屈折率を示すことができる。又、五酸化ニオブと酸化ジルコニアの分子量、密度、蒸気圧と混合モル比から、成膜された光学薄膜の屈折率を予測することができる。例えば、五酸化ニオブと酸化ジルコニアのモル混合比を $a : 1$ 、その分子量の比を $c : 1$ 、その密度の比を $d : 1$ 、その蒸気圧の比を $b : 1$ 、五酸

化ニオブ膜の屈折率を n_{zz} 、さらに酸化ジルコニア膜の屈折率を $n_{zz'}$ とすると、ある蒸発温度 $T^{\circ}K$ で成膜された光学薄膜の屈折率 $n_{zz''}$ は、次の式(I)で表わすことができる。

$$n_{zz''} = \left(\frac{a \cdot b \cdot c \sqrt{c}}{a \cdot b \cdot c \sqrt{c} + d^2} \cdot n_{zz'} + \frac{d^2 n_{zz}}{a^2} \right)^{1/2} \quad (I)$$

前記式(I)によれば、五酸化ニオブと酸化ジルコニアの間では a は約1.0、 b は約2.2、 c は約0.8となり、混合比 $a = 1$ とした時には、 $n_{zz''}$ は約2.09となり、又、 $a = 3$ とした時には $n_{zz''}$ は約2.1となる。

本発明の光学薄膜は、混合した五酸化ニオブ粉末と酸化ジルコニア粉末を高圧プレスによって成型した後、これを約 10^{-2} Torr の真空炉中でホットプレス処理して焼結ペレット(焼結物)を作成し、約 10^{-3} Torr の真空度および被蒸着体温度を室温(20°C)下の温度~80°Cの温度に設定し、前述の焼結ペレットを蒸着用薬品として電子銃加熱することによって、微細な粒状物を付着させることなく光学薄膜を被蒸着体の上に成膜すること

ができる。

この光学薄膜は、好ましい具体例では光ディスクや光一磁気ディスク技術の分野で用いられている反射防止膜として有効なものである。例えば、基体（ガラス板、金属やプラスチック板）の上に設けた断熱層（この断熱層は、メタクリル樹脂、硬質塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ユリア樹脂、ポリエチレンなどの樹脂によって形成されている）と光一磁気記録層の間あるいは光一磁気記録層の上に前述の光学薄膜を反射防止膜として配置することができる。この際、被蒸着体としての断熱層は高温までに加熱する必要がないため、加熱により生じる表面酸化に帰因する“くもり”現象の発生を防止することができ、又、反射防止層を光一磁気記録層の上に設ける際には被蒸着体としての光一磁気記録層を高温に加熱することができないために光一磁気記録材としての選択範囲を拡大でき、より好ましい記録材の選択を容易になすことができる。特に、平坦なディスク状基体の上にTeやBiなどの低融点金属を被膜形成した光デ

ィスク記録媒体や書き換え可能なTbFe、GdFe、GdCo、MnBiやGdTbFeなどの金属を被膜形成した光一磁気ディスク記録媒体の反射防止膜として有効である。

本発明の光学薄膜は、その光学膜厚を $\lambda/4$ あるいは $\lambda/2$ （ λ ：波長）とすることができる、特に約2000 Åの膜厚で形成することによって反射防止膜とすることができます。又、五酸化ニオブ／酸化ジルコニウム ≥ 1 となるモル比で成型した焼結パレットを蒸着用薬品として用いて成膜した薄膜は、その屈折率を2.0以上とすることができ、特に本発明で好ましいものである。又、この光学薄膜は、前述の光ディスクや光一磁気ディスク技術分野で用いる反射防止膜に限らず、他の技術分野、例えばレンズ光学系を用いた光学機器における反射防止膜あるいは干渉薄膜などにも用いることができます。

又、本発明の光学薄膜は、単数の層として形成することができる他に、別の薄膜、例えば酸化チタン(TiO_2)膜、酸化ジルコニウム(ZrO_2)膜や五酸

化ニオブ(Nb_2O_5)膜などを組合せた複数の層としても形成することができる。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例 1

モル比1:1の五酸化ニオブ粉末と酸化ジルコニウム粉末を加圧プレスにて成型した後、これを 10^{-2} Torrの真空度および1000°Cの温度下でホットプレス処理して焼結生成したパレットを作成した。

次に、表面が光学的精度で研磨された直径20cmおよび厚さ5mmのガラス基板に熱伝導率 5×10^{-4} cal/cm·sec·°Cのポリメチルメタクリレート樹脂をスピナードで断熱層を形成した。次いで、真空中 10^{-5} Torr下で室温下の温度となっている焼結パレットを電子銃で加熱することによって断熱層の上に五酸化ニオブ-酸化ジルコニウム膜を反射防止膜として2000 Åの膜厚で形成した。この際、この膜は屈折率2.08を示し、しかも蒸着時に見られていた五酸化ニオブ特有の飛散現象による微細粒子の付着発生は見られなかった。

しかる後に、記録層としてGdTbFe膜を0.1μmの膜厚となる様にスパッタ法で形成した後、保護層としてSiO₂膜を1μmの膜厚となる様に蒸着法で形成して、記録媒体を作成した。この記録媒体を波長0.83μmの半導体レーザで記録した後、再生したところ良好なS/N比が得られた。

また、前述の反射防止膜は透明性、密着性および耐候性の点で優れていることが判明した。

比較例 1

前記実施例1の焼結パレットを作成した際に用いた五酸化ニオブと酸化ジルコニウムの混合粉末に代えて五酸化ニオブ粉末単独とした他は、実施例1と同様の方法で焼結パレットを作成し、以下実施例1と同様の方法で2000 Åの膜厚で反射防止膜を作成したところ、膜上に蒸着用薬品の飛散現象が原因となって発生した微細な粒状物の付着が見られた。

又、酸化ジルコニウム粉末および酸化タンタル粉末についても、それぞれ前述の比較例と同様の方法で焼結パレットを作成してから、2000 Å

の膜厚を有する反射防止膜を作成したが、前述の比較例と同様の結果が得られた。

実施例 2

五酸化ニオブ／酸化ジルコニアム＝3/1のモル比を有する混合粉末を加圧プレスにて成型した後、実施例 1 と同様の方法でホットプレス処理することによって焼結パレットを作成した。

次に、表面が光学的精度で研磨された直径 20cm および厚さ 5mm のガラス基板に熱伝導率 4.6×10^{-4} cal/cm \cdot sec \cdot °C のポリカーボネート樹脂をスピナーベルトにて形成した。次いで、真空度 10^{-5} Torr 下で、室温下の温度になつてある焼結パレットを電子錠で加熱することによって断熱層の上に五酸化ニオブ－酸化ジルコニアム膜を反射防止膜として 2000 Å の膜厚で形成した。この際、この膜は屈折率 2.1 (約) を示し、しかも蒸着時に見られていた五酸化ニオブ特有の飛散現象による微細粒子の付着発生は見られなかつた。

次いで、実施例 1 の記録媒体を作成した時に用いた記録層を設け、同様のテストを繰り返したと

ころ、同様の結果が得られた。

実施例 3

表面が光学的精度で研磨された直径 20cm および厚さ 5mm のガラス基板に熱伝導率 5×10^{-4} cal/cm \cdot sec \cdot °C のポリメチルメタクリレート樹脂をスピナーベルトにて断熱層を形成した後、反射層としてアルミニウム蒸着膜を形成した。

この基体の上に実施例 1 で用いた記録層と同様の記録層を形成し、次いで実施例 1 で用いた五酸化ニオブ－酸化ジルコニアム焼結パレットを真空度 10^{-5} Torr および室温下で電子錠加熱し、前述の記録層の上に 2000 Å の五酸化ニオブ－酸化ジルコニアム膜を蒸着させた。この様にして形成した膜には五酸化ニオブ特有の飛散現象による微細粒子の付着は全くなく、しかも記録層に実施例 1 と同様の方法でレーザ書き込みおよび再生を行なつたところ、良好な S/N 比が得られた。

各実施例から明らかに、五酸化ニオブと酸化ジルコニアムの混合系を用いることにより、蒸着時に見られる五酸化ニオブの飛散現象を防止す

ることができる、良好な光学薄膜を得ることができ。しかも、本発明では蒸着時の温度条件を低温付近 (室温～80°C) に設定できるため、被蒸着体の選択範囲を拡大することができ、特に光ディスクや光－磁気ディスクの様な高熱を嫌う技術分野における反射防止膜の作成に極めて適合したものである。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人弁理士丸島儀一